

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2003-0048520
Application Number

출원년월일 : 2003년 07월 16일
Date of Application JUL 16, 2003

출원인 : 주식회사 하이닉스반도체
Applicant(s) Hynix Semiconductor Inc.



2003 년 08 월 11 일

특 허 청

COMMISSIONER



【서지사항】

| | |
|------------|---|
| 【서류명】 | 특허출원서 |
| 【권리구분】 | 특허 |
| 【수신처】 | 특허청장 |
| 【참조번호】 | 0002 |
| 【제출일자】 | 2003.07.16 |
| 【발명의 명칭】 | 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물 |
| 【발명의 영문명칭】 | ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING POLYMER, ITS PREPARATION METHOD AND ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING COMPOSITION COMPRISING THE SAME |
| 【출원인】 | |
| 【명칭】 | 주식회사 하이닉스반도체 |
| 【출원인코드】 | 1-1998-004569-8 |
| 【대리인】 | |
| 【명칭】 | 특허법인 아주(대표변리사 정은섭) |
| 【대리인코드】 | 9-2001-100005-9 |
| 【지정된변리사】 | 정은섭 |
| 【포괄위임등록번호】 | 2001-071442-5 |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 이근수 |
| 【성명의 영문표기】 | LEE, Geun Su |
| 【주민등록번호】 | 620124-1094217 |
| 【우편번호】 | 449-905 |
| 【주소】 | 경기도 용인시 기흥읍 상갈리 454 주공그린빌 502동 1302호 |
| 【국적】 | KR |
| 【발명자】 | |
| 【성명의 국문표기】 | 복철규 |
| 【성명의 영문표기】 | BOK, Cheol Kyu |
| 【주민등록번호】 | 640725-1066613 |
| 【우편번호】 | 120-100 |
| 【주소】 | 서울특별시 서대문구 홍은3동 7통 1반 204-8 |
| 【국적】 | KR |

【발명자】

【성명의 국문표기】 문승찬
【성명의 영문표기】 MOON, Seung Chan
【주민등록번호】 571228-1560035
【우편번호】 449-846
【주소】 경기도 용인시 풍덕천동 수지2지구 임광아파트 301-401
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 신기수
【성명의 영문표기】 SHIN, Ki Soo
【주민등록번호】 560726-1000910
【우편번호】 463-070
【주소】 경기도 성남시 분당구 야탑2동 기산아파트 307-1301
【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 이원욱
【성명의 영문표기】 LEE, Won Wook
【주민등록번호】 760214-1030612
【우편번호】 467-852
【주소】 경기도 이천시 대월면 초지리 삼원아파트 801-401
【국적】 KR

【심사청구】

청구

【취지】

특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인
 특허법인 아주(대표변리사 정은섭) (인)

【수수료】

| | | |
|-----------------|------|-----------|
| 【기본출원료】 | 20 면 | 29,000 원 |
| 【가산출원료】 | 4 면 | 4,000 원 |
| 【우선권주장료】 | 0 건 | 0 원 |
| 【심사청구료】 | 14 항 | 557,000 원 |
| 【합계】 | | 590,000 원 |

【첨부서류】

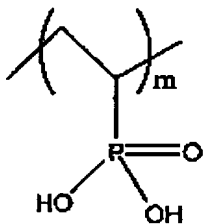
1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】

【요약】

본 발명은 193 nm ArF 또는 157 nm VUV 광원 등을 이용한 리소그래피용 포토레지스트의 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 포토레지스트의 상부에 도입되는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물에 관한 것으로, 특히, 대기 중의 아민에 의하여 포토레지스트를 보호할 수 있어서, 노광 후 연장(post exposure delay)의 영향을 최소화할 수 있는 동시에, 난반사에 의한 패턴의 일그러짐, 즉, 스윙 현상을 최소화할 수 있는 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 식에서, m은 5-5000의 정수이다.

【대표도】

도 1

【색인어】

포토레지스트, 유기 반사 방지막, 아민, 스윙, 난반사, 노광 후 연장

【명세서】**【발명의 명칭】**

유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물
{ORGANIC ANTI-REFLECTIVE COATING POLYMER, ITS PREPARATION METHOD AND ORGANIC
ANTI-REFLECTIVE COATING COMPOSITION COMPRISING THE SAME}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 2에 의한 반사 방지막 조성물을 포토레지스트의 상부에 도입한 경우, 형성된 패턴의 모습을 나타내는 SEM(주사 전자 현미경) 사진이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3에 의한 반사 방지막 조성물을 포토레지스트의 상부에 도입한 경우, 형성된 패턴의 모습을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 4에 의한 반사 방지막 조성물을 포토레지스트의 상부에 도입한 경우, 형성된 패턴의 모습을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 4는 본 발명의 반사 방지막 조성물을 도입하지 않고, 종래 기술에 의하여 포토레지스트 패턴을 형성한 경우(비교예 1), 패턴의 모습을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3에 의한 반사 방지막 조성물을 도입하여 포토레지스트 패턴을 형성한 경우, 노광 후 5분이 경과한 때의 패턴의 모습을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3에 의한 반사 방지막 조성물을 도입하여 포토레지스트 패턴을 형성한 경우, 노광 후 30분이 경과한 때의 패턴의 모습을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

【발명의 상세한 설명】

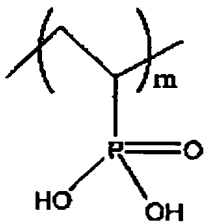
【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<7> 본 발명은 193 nm ArF 또는 157 nm VUV 광원 등을 이용한 리소그래피용 포토레지스트의 초미세 패턴 형성 공정에 있어서, 포토레지스트의 상부에 도입되는 하기 화학식 1의 구조를 가지는 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물에 관한 것으로, 특히, 대기 중의 아민에 의하여 포토레지스트를 보호할 수 있어서, 노광 후 연장(post exposure delay)의 영향을 최소화할 수 있는 동시에, 난반사에 의한 패턴의 일그러짐, 즉, 노칭(notching) 현상의 개선과 반사율을 줄여 스윙 현상을 최소화할 수 있는 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법 및 이를 함유하는 반사 방지막 조성물에 관한 것이다.

<8> [화학식 1]

<9>



<10> 상기 식에서, m은 5-5000의 정수이다.

- <11> 반도체 제조 공정중 초미세 패턴 형성 공정에서는 포토 레지스트 막의 하부막층의 광학적 성질 및 감광막 두께의 변동에 의한 정재파(standing wave), 반사 노칭(reflective notching)과 상기 하부막으로부터의 회절광 및 반사광에 의한 포토레지스트 패턴의 CD(critical dimension)의 변동이 불가피하게 일어난다. 따라서 노광원으로 사용하는 빛의 파장대에서 광 흡수를 잘하는 물질을 도입하여 하부막층에서 반사를 막을 수 있는 막을 하부막과 포토레지스트 사이에 도입하게 되었는데, 이 막이 반사방지막이다. 특히, 상기 광원으로부터 자외선의 빛을 받게 되면, 이러한 자외선이 포토 레지스트 박막을 투과하게 되고, 이에 따라, 포토 레지스트 박막의 하부에 들어온 빛이 산란 또는 반사하게 되는데, 반사 방지막은 이와 같이 산란, 반사되는 빛을 흡수할 수 있으므로, 포토 레지스트의 미세 가공에 직접적으로 영향을 미칠 수 있게 되는 것이다.
- <12> 그러나, 반도체 디바이스가 90nm 이하로 축소되어 패턴이 극도로 미세화됨에 따라, 상기와 같이 하부막과 포토레지스트의 사이에 도입되는 반사 방지막(bottom anti-reflective coating; BARC) 만으로는 난반사에 의한 패턴의 변동 또는 일그러짐을 완전히 보호하기는 힘든 실정이다. 이러한 문제점으로 인하여, 난반사에 의한 패턴의 일그러짐 등을 더욱 최소화할 수 있는 포토레지스트 상부의 반사 방지막 물질 또는 패턴 형성 방법 등이 절실히 요구되고 있다.
- <13> 한편, 157nm 광원을 사용한 초미세 패턴 형성 공정에서는 대부분의 경우 불소가 함유되는 감광제가 사용되고 있는데, 이들 불소계 화합물은 이에 포함된 탄소-불소간 결합이 아민 화합물의 질소-수소 간의 결합과 강한 수소 결합을 형성할 수 있으므로, 대기 중의 아민 화합물에 의하여 감광제가 오염되는 문제점이 있어왔다. 특히, 패턴 형성 공정 중에서, 노광 후 추후 공정이 진행되기까지 일정 시간이 지연되는, 소위, 노광 후 연장

(post exposure delay)이 발생함에 따라, 대기 중의 암모니아 등의 아민 화합물에 의하여, 불소계 화합물로 감광제가 오염되는 문제점이 더욱 크게 발생하고 있어서, 이러한 노광 후 연장에 의한 포토레지스트막의 오염을 최소화할 수 있는 반사 방지막 물질 또는 패턴 형성 방법 등이 크게 요구되고 있는 실정이다.

- <14> 이러한 종래 기술의 문제점으로 인하여, 노광 및 현상 등에 의한 패턴 형성에 전혀 지장을 주지 않으면서도, 노광 후 연장이 발생하더라도 아민 화합물에 의한 포토레지스트막의 오염을 최소화할 수 있으며, 또한, 포토레지스트의 하부에 도입되는 종래의 반사 방지막과 함께 적용되어, 난반사에 의한 패턴의 변동 또는 일그러짐 등을 더욱 줄일 수 있는 부가적인 반사 방지막 물질 또는 이를 이용한 패턴 형성 방법이 계속적으로 요구되고 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <15> 이에 본 발명은 포토레지스트의 초미세 패턴 형성 공정에서 포토레지스트의 상부에 도입됨으로써, 패턴의 형성에 영향을 미치지 않으면서도, 아민 화합물에 의하여 포토레지스트를 보호할 수 있어서 노광 후 연장의 영향을 최소화할 수 있는 동시에, 난반사에 의한 패턴의 일그러짐을 최소화할 수 있는 유기 반사 방지막 중합체, 이의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

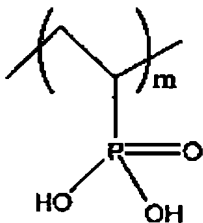
<16> 본 발명의 다른 목적은 이러한 유기 반사 방지용 중합체를 함유하는 유기 반사 방지막 조성물, 이를 이용한 패턴 형성 방법 및 상기 패턴 형성 방법을 통하여 제조되는 반도체 소자를 제공하는 데에 있다.

【발명의 구성 및 작용】

<17> 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1으로 표시되며 1000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 유기 반사 방지막 중합체를 제공한다.

<18> [화학식 1]

<19>



<20> 상기 식에서, m은 5-5000의 정수이다.

<21> 상기 본 발명에 의한 중합체는 193nm 또는 157 nm의 광원에 대하여 흡광도가 낮아서 포토레지스트에 대한 노광 공정시 패턴 형성을 위한 빛을 대부분 투과시킬 수 있으며, 더구나, 수용성 물질로써 현상액에 쉽게 용해될 수 있으므로, 패턴의 형성에 거의 영향을 미치지 아니하는 바, 이에 따라, 포토레지스트의 상부에 도입되는 반사 방지막 물질로써 바람직하게 이용될 수 있다. 이와 동시에, 상기 중합체는 그 자체 내에 인산을 포함하고 있어서, 아민을 중화시킬 수 있으므로, 노광 후 연장에 의한 영향을 최소화할 수 있는 동시에, 굴절율을 최적화함으로써 하부막층으로부터의 난반사를 최소화할 수 있으므로,

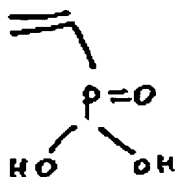
포토레지스트의 하부에 도입되는 종래의 반사 방지막과 함께 적용되어 난반사에 의한 패턴의 일그러짐 등을 극소화할 수 있다.

<22> 상기한 바와 같이 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 중합체는 1,000 - 1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지게 되는 바, 더욱 바람직하게는, 2,000 - 10,000의 분자량을 갖는다. 이는 반사 방지막의 물 또는 현상액 등에 대한 용해도나 반사 방지막의 흡광도 등의 물성을 고려한 것으로, 분자량이 지나치게 높아질 경우, 물에 대한 용해도가 저하되어 반사 방지막 조성물 및 반사 방지막을 제조하기가 어렵게 되거나, 현상액 등에 대한 용해도가 저하되어 잘 녹지 않게 되므로 패턴 형성 공정 및 추후의 공정에 지장을 초래하는 등의 문제점이 생길 수 있으며, 분자량이 지나치게 낮아지는 경우에도 반사 방지막 내에 가교 결합이 제대로 형성되지 못하여 반사 방지막이 제대로 형성되지 못하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.

<23> 상기 화학식 1의 구조를 가지는 폴리(비닐포스포닉산) 중합체는 하기 화학식 2의 구조를 가지는 비닐포스포닉산을 유기 용매에 용해시키고, 중합 개시제를 첨가하여, 진공 상태의 60-70℃의 온도에서 2-6 시간 동안 자유 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 이와 같은 중합체의 제조 방법은, 유기 반사 방지막용 중합체에 대한 통상적인 제조 방법으로써, 이와 같이, 본 발명의 중합체는 이미 공지된 단량체를 자유 라디칼 중합시킴으로써 용이하게 제조할 수 있다.

<24> [화학식 2]

<25>



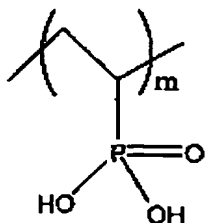
<26> 이러한 중합체의 제조 방법에 있어서, 유기 용매의 사용량과 반응 시간에 따라 최종 생성되는 중합체의 분자량이 조절될 수 있는 바, 약 2-6 시간 동안 반응을 진행함으로써, 반사 방지막용 중합체로써 사용하기에 적합한 분자량으로 위 중합체를 제조할 수 있다.

<27> 또한, 상기 중합 반응을 위한 유기 용매로는 자유 라디칼 중합 반응을 위한 일반적인 용매를 모두 사용할 수 있으나, 특히, 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, PGMEA, 에틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 용매를 사용함이 바람직하다. 그리고, 상기 중합 개시제로는 자유 라디칼 중합을 위한 통상의 라디칼 개시제를 모두 사용할 수 있으나, 특히, 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 사용하는 것이 바람직하다.

<28> 본 발명은 또한, 하기 화학식 1로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체; 및 하기 화학식 3으로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체, 하기 화학식 4로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 물질을 포함하여 구성되는 유기 반사 방지막 조성물을 제공한다.

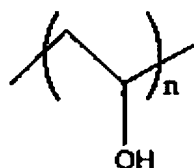
<29> [화학식 1]

<30>



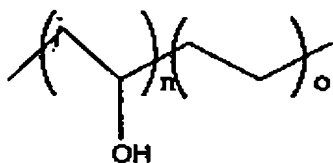
<31> [화학식 3]

<32>



<33> [화학식 4]

<34>



<35> 상기 식에서, m, n, o는 5-5000의 정수이다.

<36> 즉, 상기 본 발명의 조성물은 화학식 1의 중합체를 필수 성분으로 포함하는 한편, 이와 함께, 화학식 3 또는 화학식 4로 표시되는 중합체를 포함하게 되는 바, 상기 화학식 1, 3, 4의 중합체는 모두 물에 대한 용해도가 크고, 분자 내에 친수성 작용기를 포함하여 감광제와 섞이지 않으며, 더구나, 193nm 또는 157nm 광원에 대한 흡광도가 작아서 노광 시 대부분의 빛을 투과시킬 수 있으므로, 패터닝 또는 추후의 공정에 지장을 초래하지 않는다. 따라서, 상기 본 발명의 조성물은 포토레지스트의 상부에 반사 방지막을 형성하기 위한 물질로써 바람직하게 사용될 수 있다.

- <37> 더구나, 상기한 바와 같이, 화학식 1의 중합체는 노광 후 연장에 따른 영향을 최소화할 수 있는 동시에 하부로부터의 난반사를 최소화할 수 있는 바, 상기 본 발명의 조성물은 이러한 중합체와 함께, 하이드록시기를 포함하고 있어서 반사 방지막 내에 가교 결합을 형성시킬 수 있고, 이에 따라, 반사 방지막이 양호하게 형성될 있도록 하는 화학식 3 또는 화학식 4의 중합체를 포함하고 있으므로, 결국, 이러한 구성 성분으로 이루어진 상기 본 발명의 조성물을 이용하여, 패턴 형성 공정 등에 지장을 초래하지 않으면서도 난반사에 의한 문제점 및 노광 후 연장에 의한 문제점 등을 모두 해결할 수 있는 반사 방지막을, 포토레지스트의 상부에 양호하게 형성할 수 있다.
- <38> 상기 본 발명의 조성물에 포함되는 화학식 3, 4의 중합체는 모두 이미 공지된 중합체 물질로써, 통상의 제조 방법으로 제조하거나, 상업적으로 구입하여 이용할 수 있다.
- <39> 또한, 상기 본 발명의 유기 반사 방지막 조성물에 있어서, 상기 화학식 1의 중합체는 전체 조성물에 대하여 1 - 70 중량%의 양으로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 1 - 20 중량%의 양으로 포함될 수 있다. 또한, 상기 화학식 3 또는 화학식 4의 중합체는 전체 조성물에 대하여, 1 - 30 중량%의 양으로 포함될 수 있고, 바람직하게는 1 - 20 중량%의 양으로 포함될 수 있다.
- <40> 그리고, 상기와 같은 유기 반사 방지막 조성물은 수용액의 형태로 제공되는 바, 상기한 함량의 각 중합체와 나머지 함량의 물을 혼합, 용해한 후, 0.2 μ m 필터로 여과함으로써, 상기와 같은 조성물을 제조할 수 있다.
- <41> 부가하여, 본 발명의 조성물을 사용하여 포토레지스트의 상부에 반사 방지막을 도입하는 경우, 실제적인 공정 조건에 따라 패턴의 프로파일 상부에 미소한 슬로프(slope) 또는 탑 로스(top-loss)가 발생할 수 있으므로, 선택적으로, 본 발명의 조성물에 아민 화

합물을 첨가함으로써 이러한 문제점을 해결할 수 있다. 상기 아민 화합물로는 일반적인 지방족 알킬 아민 또는 지방족 알킬 암모늄염을 모두 사용할 수 있다.

<42> 본 발명은 또한, (a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토 레지스트막을 도포하는 단계; (b) 상기 포토레지스트막의 상부에 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물을 도포하는 단계; 및 (c) 상기 포토레지스트막에 대해 노광 및 현상을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법을 제공한다.

<43> 즉, 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 의하면, 포토레지스트를 도포한 후, 그 상부에 상기 본 발명에 의한 유기 반사 방지막 조성물을 이용하여 반사 방지막을 형성함으로써, 노광 후 연장에 의한 포토레지스트의 오염 및 난반사에 의한 패턴의 일그러짐 등을 모두 방지할 수 있고, 또한, 상기 반사 방지막은 현상액에 대한 용해도가 커서, 현상액에 잘 녹으므로 패터닝에 영향을 미치지 않는다.

<44> 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 노광하기 전이나 후에 베이크 공정을 부가적으로 진행할 수 있으며, 이러한 베이크 공정은 70-200℃의 온도에서 수행됨이 바람직하다.

<45> 또한, 본 발명에 의한 상기 반사 방지막 조성물 및 패턴 형성 방법은 주로 ArF 광원(193nm) 또는 VUV(157nm)를 사용하는 초미세 패턴 형성 공정에 적용되나, KrF(248nm), EUV(13nm), E-빔, X-선 또는 이온빔을 사용하여 수행되는 초미세패턴 형성 공정에 있어서도 마찬가지로 적용될 수 있다. 그리고, 이러한 광원을 사용하는 상기 노광 공정은 0.1 내지 50mJ/cm²의 노광 에너지로 진행됨이 바람직하다.

<46> 한편, 상기 본 발명의 패턴 형성 방법에 있어서, 상기 현상 공정은 알칼리 현상액을 이용하여 진행될 수 있으며, 특히, 상기 알칼리 현상액으로는 0.01 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 사용함이 바람직하다.

<47> 본 발명은 또한, 상기 본 발명에 의한 패턴 형성 방법을 통하여 제조되는 반도체 소자를 제공한다.

<48> 이하 본 발명의 바람직한 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 본 실시예는 본 발명의 권리범위를 한정하는 것은 아니고 단지 예시로 제시된 것이다.

<49> 실시예 1) 유기 반사 방지막 중합체의 제조

<50> 비닐포스포닉산(10g), AIBN(0.1g)을 테트라하이드로퓨란 30ml에 용해시킨 후, 65-70℃의 온도에서 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료된 후, 상기 화합물을 아세톤에 침적시키고, 침전물을 여과, 건조하여 상기 화학식 1로 표시되는 유기 반사 방지막 중합체 8.9g(89%)을 얻었다. 측정 결과, 이와 같이 제조된 중합체의 중량 평균 분자량은 4530이었으며, $Pd = 1.37$ 이었다.

<51> 실시예 2) 유기 반사 방지막 조성물의 제조

<52> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 3g과 중량 평균 분자량이 2000이고 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리비닐알코올 중합체 7g을 탈이온수(deionized water) 500ml에 녹인 후, 0.2 μ m 필터로 여과하여 유기 반사 방지막 조성물을 제조하였다.

<53> 실시예 3) 유기 반사 방지막 조성물의 제조

<54> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 3g과 중량 평균 분자량이 8500-14600이고 상기 화학식 4로 표시되는 폴리(비닐알코올-에틸렌) 공중합체 7g을 탈이온수(deionized water) 500ml에 녹인 후, 0.2 μ m 필터로 여과하여 유기 반사 방지막 조성물을 제조하였다.

<55> 실시예 4) 유기 반사 방지막 조성물의 제조

<56> 상기 실시예 1에서 제조된 중합체 3g, 중량 평균 분자량이 8500-14600이고 상기 화학식 4로 표시되는 폴리(비닐알코올-에틸렌) 공중합체 3g 및 중량 평균 분자량이 2000이고 상기 화학식 3으로 표시되는 폴리비닐알코올 중합체 5g을 탈이온수(deionized water) 500ml에 녹인 후, 0.2 μ m 필터로 여과하여 유기 반사 방지막 조성물을 제조하였다.

<57> 실시예 5) 포토레지스트 패턴 형성

<58> 헥사메틸디실라잔(HMDS) 처리된 실리콘 웨이퍼에 피식각층을 형성시키고, 그 상부에 메타크릴레이트 타입의 감광제인 AX1120P(Clariant 사)를 스핀 코팅하여 2000Å의 두께로 포토레지스트 박막을 제조한 다음, 130℃의 오븐에서 90초간 소프트 베이크하였다. 그 후, 상기 실시예 2에서 제조한 유기 반사 방지막 조성물을 3000rpm으로 스핀 코팅하여 상기 포토레지스트의 상부에 200Å의 두께로 반사 방지막(top ARC)을 코팅하였다. 소프트 베이크를 진행한 후, 0.63NA ArF 레이저 노광 장비로 노광하고, 130℃의 오븐에서 90초간 다시 포스트 베이크하였다. 베이크 완료 후, 2.38중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드 수용액에 30초간 침지하여 현상한 후, 탈이온수를 분사시켜 세정한 후, 이를 건조하여 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다.

<59> 이러한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 모습은 도 1에서 볼 수 있는 바와 같다.

<60> 실시예 6) 포토레지스트 패턴 형성

<61> 실시예 2의 조성물 대신 실시예 3의 조성물을 사용하여, 상기 실시예 5와 같은 방법으로, 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다. 이러한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 모습은 도 2에서 볼 수 있는 바와 같다.

<62> 실시예 7) 포토레지스트 패턴 형성

<63> 실시예 2의 조성물 대신 실시예 4의 조성물을 사용하여, 상기 실시예 5와 같은 방법으로, 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다. 이러한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 모습은 도 3에서 볼 수 있는 바와 같다.

<64> 비교예 1) 종래 기술에 의한 포토레지스트 패턴 형성

<65> 본 발명의 조성물을 사용하지 않고, 상기 실시예 5와 같은 방법으로, 90nm L/S 초미세 포토레지스트 패턴을 얻었다. 이러한 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴의 모습은 도 4에서 볼 수 있는 바와 같다. 이러한 도면에서도 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 반사 방지막 조성물을 사용하지 않고 초미세 패턴을 형성하는 경우, 아민 농도 5ppb의 환경에서 난반사 등에 의한 패턴의 일그러짐이 관찰되었다.

<66> 실시예 8) 노광 후 연장에 의한 영향 평가

<67> 상기 실시예 6의 방법으로 형성된 포토레지스트 패턴에 대하여, 노광 후 시간이 경과함에 따른 패턴의 모양 변화를 관찰함으로써, 노광 후 연장에 따른 영향을 조사하였다. 노광 후 5분이 경과한 다음 패턴의 모습을 도 5에 나타내었으며, 노광 후 30분이 경과한 다음 패턴의 모습을 도 6에 나타내었다.

<68> 또한, 이들 패턴의 CD를 하기의 표 1에 나타내었다.,

<69> [표 1]

| | | | | |
|------|-------|------------|--------------|---------------|
| <70> | 연장 시간 | 노광 직후(도 2) | 노광 후 5분(도 5) | 노광 후 30분(도 6) |
| | CD | 89nm | 87nm | 90nm |

<71> 상기 표 1 및 첨부한 도면을 통하여 알 수 있는 바와 같이, 노광 후 연장이 발생하더라도, CD의 변화가 오차 범위 내에 있고, 패턴의 모양이 그대로 유지되고 있는 바, 본 발명의 유기 반사 방지막 조성물을 이용하여 초미세 패턴을 형성한 경우, 노광 후 연장에 의한 영향을 최소화할 수 있다.

【발명의 효과】

<72> 상기한 바와 같이, 본 발명에 의하면 포토레지스트의 상부에 유기 반사 방지막을 도입함으로써, 패턴 형성 공정 및 추후의 공정에 지장을 초래하지 않으면서도, 노광 후 연장에 의한 영향을 최소화할 수 있는 동시에, 난반사에 의한 패턴의 일그러짐 현상을 극소화할 수 있다.

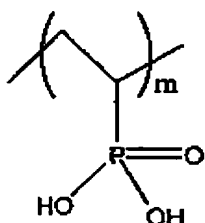
<73> 특히, 포토레지스트의 하부에 도입되었던 종래의 반사 방지막과 함께, 본 발명의 반사 방지막을 적용함으로써, 난반사를 극소화할 수 있게되어, 패턴의 손상을 최소화할 수 있게 되는 바, 90nm 이하의 리소그래피 공정 안정성에 크게 기여할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

하기 화학식 1으로 표시되며 1000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 유기 반사 방지막 중합체.

[화학식 1]



상기 식에서, m은 5-5000의 정수이다.

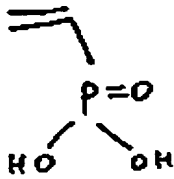
【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 중합체는 2,000 - 10,000의 중량 평균 분자량을 가지는 유기 반사 방지막 중합체.

【청구항 3】

하기 화학식 2의 구조를 가지는 비닐포스포닉산을 유기 용매에 용해시키고, 중합 개시제를 첨가하여, 진공 상태의 60-70℃의 온도에서 2-6 시간 동안 자유 라디칼 중합시킴으로써 제 1 항의 중합체를 제조하는 유기 반사 방지막 중합체의 제조 방법.

[화학식 2]



【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 유기 용매로는 테트라하이드로퓨란, 사이클로헥사논, 디메틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 디옥산, 메틸에틸케톤, PGMEA, 에틸아세테이트, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌으로 이루어진 그룹에서 선택된 하나 이상의 용매를 사용함을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 중합체의 제조 방법.

【청구항 5】

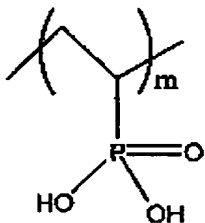
제 3 항 또는 제 4 항에 있어서, 상기 중합 개시제로는 2, 2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN), 벤조일퍼옥사이드, 아세틸퍼옥사이드, 라우릴퍼옥사이드, t-부틸퍼아세테이트, t-부틸하이드로퍼옥사이드 및 디-t-부틸퍼옥사이드로 이루어진 그룹에서 선택된 것을 사용함을 특징으로 하는 유기 반사 방지막 중합체의 제조 방법.

【청구항 6】

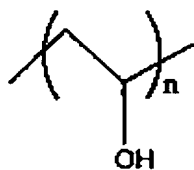
하기 화학식 1로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체; 및
 하기 화학식 3으로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체,
 하기 화학식 4로 표시되고 1,000-1,000,000의 중량 평균 분자량을 가지는 중합체 및 이

들의 혼합물로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나의 물질을 포함하여 구성되는 유기 반사 방지막 조성물.

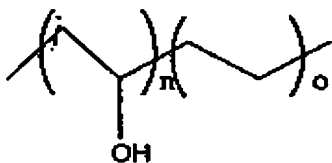
[화학식 1]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 식에서, m, n, o는 5-5000의 정수이다.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서, 상기 화학식 1의 중합체는 전체 조성물에 대하여 1 - 20 중량%의 양으로 포함되는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 8】

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서, 상기 화학식 3 또는 화학식 4의 중합체는 전체 조성물에 대하여 1 - 20 중량%의 양으로 포함되는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서, 상기 조성물은 아민 화합물을 부가적으로 포함하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 아민 화합물로는 지방족 알킬 아민 또는 지방족 알킬 암모늄염을 사용하는 유기 반사 방지막 조성물.

【청구항 11】

- (a) 소정의 하부 구조가 형성된 반도체 기판 상에 포토 레지스트막을 도포하는 단계;
- (b) 상기 포토레지스트막의 상부에 제 6 항에 의한 유기 반사 방지막 조성물을 도포하는 단계; 및
- (c) 상기 포토레지스트막에 대해 노광 및 현상을 진행하여 포토레지스트 패턴을 형성하는 단계로 구성됨을 특징으로 하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 노광하기 전이나 후에 베이크 공정을 부가적으로 진행하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

【청구항 13】

제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 현상 공정은 0.01 내지 5 중량%의 테트라메틸암모늄히드록사이드(TMAH) 수용액을 현상액으로 이용하여 진행하는 반도체 소자의 패턴 형성 방법.

【청구항 14】

제 11 항에 의한 패턴 형성 방법을 통하여 제조되는 반도체 소자.

【도면】

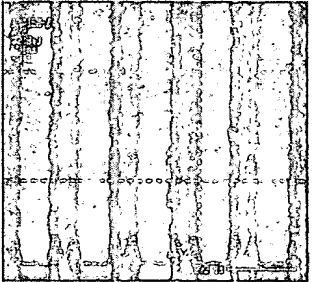
【도 1】



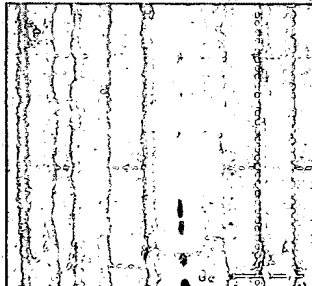
【도 2】



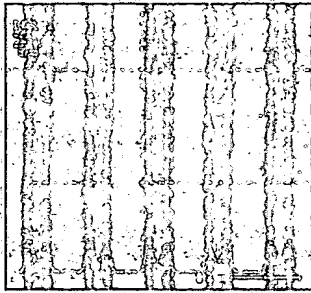
【도 3】



【도 4】



【도 5】



【도 6】

